

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年10 月20 日 (20.10.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/099010 A1

- (51) 国際特許分類: **H01M 8/02, C08G 63/91, C08J 5/22, H01B 1/06, H01M 8/10**
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/006967
- (22) 国際出願日: 2005 年4 月8 日 (08.04.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-114879 2004 年4 月9 日 (09.04.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社サムスン横浜研究所 (SAMSUNG YOKOHAMA RESEARCH INSTITUTE) [JP/JP]; 〒2300027 神奈川県横浜市鶴見区菅沢町 2-7 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 伊藤 敬人 (ITO, Takahito) [JP/JP]; 〒5140008 三重県津市上浜町 1515 三重大学工学部内 Mie (JP). 相原 雄一 (AIHARA, Yuichi) [JP/JP]; 〒2300027 神奈川県横浜市鶴見区菅沢町 2-7 株式会社サムスン横浜研究所内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 亀谷 美明, 外(KAMEYA, Yoshiaki et al.); 〒1600004 東京都新宿区四谷 3-1-3 第一富澤ビルはづき国際特許事務所 四谷オフィス Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: SOLID POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANE, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND SOLID POLYMER FUEL CELL

(54) 発明の名称: 固体高分子電解質膜, その製造方法及び固体高分子型燃料電池

(57) Abstract: A low-cost solid polymer electrolyte membrane for solid polymer fuel cells having heat resistance and excellent proton conductivity even under low moisture conditions can be produced by a simple chemical synthesis process using a low-cost raw material. Specifically disclosed is a solid polymer electrolyte membrane for solid polymer fuel cells which is mainly composed of a hyperbranched polymer having an acidic functional group such as a sulfonic acid group at the end of a side chain. Examples of such a hyperbranched polymer may include poly[bis(oligo-ethylene glycol)benzoate].

(57) 要約: 【課題】 安価な原料を用いて簡便な化学合成法により、耐熱性があり且つ低湿状態でも優れたプロトン伝導性を有する、固体高分子型燃料電池用の安価な固体高分子電解質膜を提供する。【解決手段】 本発明によれば、側鎖の末端にスルホン酸などの酸性官能基を有する高分岐ポリマーを主成分とする固体高分子型燃料電池用の固体高分子電解質膜が提供される。上記高分岐ポリマーとしては、例えば、ポリ〔ビス(オリゴエチレングリコール)ベンゾエート〕などがある。

WO 2005/099010 A1

明 細 書

固体高分子電解質膜, その製造方法及び固体高分子型燃料電池 技術分野

[0001] 本発明は、燃料電池用の固体高分子電解質膜, その製造方法及び固体高分子型燃料電池に関し、さらに詳しくは、樹木状構造を有するプロトン伝導性固体高分子電解質膜, その製造方法及び固体高分子型燃料電池に関する。

背景技術

[0002] 高分子電解質型燃料電池は、二酸化炭素の排出量が少なく高い電気変換効率を示すことから、次世代のクリーンエネルギーシステムとして注目されている。安価な材料を用いた高性能プロトン伝導性高分子電解質膜が提供されれば、電池全体の低コスト化が図られ、電気自動車用電源や分散型電源としての用途が期待できる。

[0003] 固体高分子型燃料電池は、プロトン伝導性を有する固体高分子電解質膜の一方の面が燃料極、他方の面が空気極で構成されている。そして、燃料極に水素を含む燃料ガスを、空気極に空気等の酸素を含む酸化剤ガスを供給することにより、燃料極では、水素分子を水素イオン(プロトン)と電子に分解する燃料極反応、空気極では、酸素と水素イオンと電子から水を生成する空気極反応(次式の電気化学反応)が生じ、起電力を得る仕組みとなっている。

[0004] 燃料極: $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
空気極: $2\text{H}^+ + (1/2)\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

[0005] ところで、このプロトン伝導性を有する固体高分子電解質膜としては、パーフルオロカーボンスルホン酸膜(例えば、米国デュポン社製、商品名ナフィオン(Nafion)膜)、フルオロカーボンスルホン酸とポリビニリデンフロライドの混合膜、フルオロカーボンマトリックスにトリフルオロエチレンをグラフト化したもの、及びスルホン酸基を持つポリスチレン系の陽イオン交換膜をカチオン伝導性膜としたもの等が従来から知られている。そして、これらの固体高分子型電解質膜は湿潤させることによりプロトン伝導性電解質として機能する。しかし、高温では固体高分子電解質膜が変質してプロトン伝導性が低くなるため、供給ガスに水蒸気を含ませるとともに、運転温度を50～100℃と

低く制御している。

[0006] 上述のように、固体高分子電解質膜として要求される特性としては、(1)プロトン伝導性が優れていること、(2)電解質膜中の水分管理が容易であること、(3)耐熱性が優れていること等が挙げられている。

[0007] これらの要求特性を解決するため、例えば特許文献1では、グラフト重合可能な基材ポリマーにポリビニルピリジンをグラフト重合し、そのグラフト基材にリン酸をドーピングすることにより、100℃以上の高温条件下でプロトン伝導性に優れた電解質膜を供給できるとされている。

[0008] また、特許文献2では、酸性のポリマー(例えばパーフルオロスルホン酸等)に塩基性ポリマー(例えばプロピレングリコール等)を含浸により導入して、150℃の高温低湿状態でも良好なプロトン伝導性を得ることができるとされている。

[0009] 特許文献1:特開2001-213987号公報

特許文献2:特開2001-236973号公報

非特許文献1:Takahito Itoh, et al, 「Ionic conductivity of the hyper branched polymer-lithium metal salt systems」, J. of Power Sources, 81-82(1999), p. 824~829

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0010] しかしながら、上記特許文献1及び2に記載された発明では、高価な原料と複雑な工程を要し、生産コストも高くなるため、生産性が低いという問題があった。

[0011] そこで、本発明は、このような問題に鑑みてなされたもので、その目的は、安価な原料及び簡便な化学合成法を用いることにより生産性を向上させるとともに、耐熱性があり且つ低湿状態でも優れたプロトン伝導性を有する、固体高分子型燃料電池用の安価な固体高分子電解質膜、その製造方法及び上記固体高分子電解質膜を備える固体高分子型燃料電池を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは、上記の課題を解決するため、リチウム電池用電解質材料として本発明者が開発した樹木状構造を有する高分岐ポリマー(非特許文献1参照)を基本高

分子骨格とし、これを燃料電池の電解質膜用に改質する技術について鋭意検討を行った。

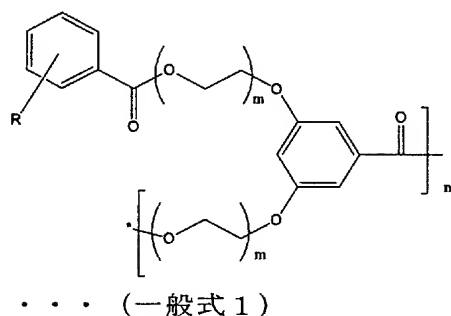
[0013] ここで、上記樹木状構造を有する高分岐ポリマー（デンドリティックポリマーとも称される）は、コアとなる中心分子から枝分子が3次的に樹木状に伸長した高分子である。この樹木状分岐ポリマーは、通常に分岐高分子や線状高分子と比較して、立体的にかさ高く、溶解性が高く、非晶質で加工性に優れ、分子末端に多数の官能基を導入することができる、という特徴を有している。

[0014] 上記検討の結果、本発明者らは、側鎖末端の官能基をアセチル基からフェニルスルホン酸等の酸性官能基に代えることにより、プロトン伝導性に優れた燃料電池用固体高分子電解質膜を発明するに至った。

[0015] 具体的には、本発明の第1の観点によれば、側鎖の末端に酸性官能基を有する高分岐ポリマーを主成分とすることを特徴とする固体高分子電解質膜が提供される。

[0016] 上記側鎖の末端に酸性官能基を有する高分岐ポリマーとしては、例えば、下記一般式1で表されるポリ[ビス(オリゴエチレングリコール)ベンゾエート]が挙げられる。

[0017] [化1]



[0018] また、上記酸性官能基（上記一般式1におけるR）としては、例えば、スルホン酸、燐酸、ホスホン酸、カルボン酸、アルキルスルホン酸、パーフルオロアルキルスルホン酸、フルオロホウ酸の中から選ばれる一種以上の酸性官能基が挙げられるが、これらには限られない。

[0019] また、上記ポリ[ビス(オリゴエチレングリコール)ベンゾエート]としては、例えば、 $(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{O})_m$ ($m=1\sim6$) で表されるオリゴエチレンオキシド鎖とジオキシベンゾエートとから合成したA₂B型単量体を重合して得られる樹木状構造を有するポリマーが挙

げられる。

[0020] また、上記固体高分子電解質膜は、上記側鎖の末端に酸性官能基を有する高分岐ポリマーと、網目構造を有する架橋型ポリマーとの混合物を主成分とするものであってもよい。このように、側鎖の末端に酸性官能基を有する高分岐ポリマーと、網目構造を有する架橋型ポリマーとを組み合わせることによって、本発明の固体高分子型電解質膜の更なる機械的強度の向上が可能となる。ここで、網目構造を有する架橋型ポリマーとは、例えば、分子末端にアリル基、アクリル基、イソシアネート基、エポキシ基などの重合性官能基を一つ以上有し、架橋反応によって二次元あるいは三次元網目状に形成される架橋型ポリマーを示すが、分子鎖間の橋かけが、化学結合あるいは物理結合によって形成されていれば良いことからこれらに限定されるものではない。また、本発明によるポリ[ビス(オリゴエチレングリコール)ベンゾエート]は、その基本骨格中に芳香核を有することから耐熱性も期待できる。

[0021] また、本発明の第2の観点によれば、 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m$ ($m=1\sim6$) で表されるオリゴエチレンオキシド鎖と、ジオキシベンゾエートを原料として合成した A_2B 型モノマーを重合させて、ポリ[ビス(オリゴエチレングリコール)ベンゾエート]を合成する第1工程と;ポリ[ビス(オリゴエチレングリコール)ベンゾエート]の側鎖の末端に酸性官能基を導入する第2工程と;を含むことを特徴とする固体高分子電解質膜の製造方法が提供される。

[0022] 上記第2工程において、側鎖末端への酸性官能基の導入は、例えば、 o -, m -又は p -スルホ安息香酸、あるいはジスルホ安息香酸のアルカリ金属塩により側鎖末端をエステル化した後、スルホン酸基に変換することによってなすことができる。

[0023] また、上記第2工程における側鎖末端への酸性官能基の導入方法として、リン酸あるいはホスホン酸エステルを官能基として有する安息香酸化合物により側鎖末端をエステル化した後、官能基であるリン酸あるいはホスホン酸エステルの加水分解により分子鎖末端を酸性官能基に変換することによってもなすことができる。

[0024] 上述したように、本発明に係る固体高分子電解質膜は、オリゴエチレンオキシド鎖やジオキシベンゾエートなどの安価な原料を用いて、簡便な化学合成法により製造することができるため、固体高分子電解質膜の生産性を向上させることができる。また

、上述したようにして製造された本発明に係る固体高分子電解質膜は、耐熱性があり且つ低湿状態でも優れたプロトン伝導性を有する。

- [0025] また、本発明の第3の観点によれば、上述したような固体高分子電解質膜を備える固体高分子型燃料電池が提供される。本発明に係る固体高分子型燃料電池は、かかる構成を有することにより、以下のような効果を有する。すなわち、一般的には燃料電池を高温作動させる場合には加湿器が必要とされているが、本発明に係る固体高分子型燃料電池によれば、上記固体高分子電解質膜を備えることにより、加湿器を必要とせずに高温作動が可能な燃料電池を供給することが可能となる。

発明の効果

- [0026] 本発明によれば、安価な原料及び簡便な化学合成法を用いることにより生産性を向上させることができるとともに、耐熱性があり且つ低湿状態でも優れたプロトン伝導性を有する、固体高分子型燃料電池用の安価な固体高分子電解質膜、その製造方法及び上記固体高分子電解質膜を備える固体高分子型燃料電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0027] [図1]実施例1～3に係る側鎖末端に酸性官能基を有する高分岐ポリマーの、イオン伝導率を示すグラフ図である。
- [図2]実施例1に係る側鎖末端に酸性官能基を有する高分岐ポリマーの、ガラス転移点を示すグラフ図である。
- [図3]実施例1に係る側鎖末端に酸性官能基を有する高分岐ポリマーの、熱重量変化を示すグラフ図である。
- [図4]実施例4に係る燃料電池の電池電圧と電流密度との関係を示すグラフ図である。
- 。

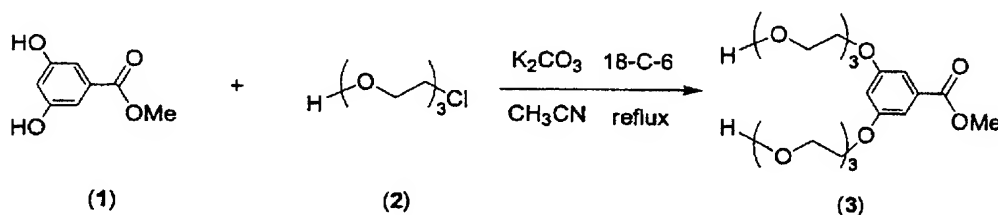
発明を実施するための最良の形態

- [0028] 以下に本発明の好適な一実施の形態を実施例によって説明するが、本発明の技術的範囲は下記の実施形態によって限定されるものでなく、その要旨を変更することなく様々に改変して実施することができる。
- [0029] (実施例1)

＜高分岐ポリマーの単量体合成＞

マグネティックスターラー, ジムロートを装備した300mlナスフラスコにMethyl 3, 5-dihydroxybenzoate(1) (8.41g, 50.0mmol), triethylene glycol mono chlorohydrin(2) (18.5g, 110mmol), K_2CO_3 (49.8g, 361mmol), 18-Crown-6 (0.30g, 1.15mmol), アセトニトリル200mlを秤り取り, フラスコ内を窒素雰囲気にし, 50時間還流した。析出した白色固体を吸引ろ過により取り除き, エバポレーターにより, ろ液から溶媒を留去しオイル状の生成物を得た。ジクロロメタンを用いて充填したシリカゲルカラムに得られたオイルを通し, 未反応物を含む第1, 2バンドを酢酸エチルにより取り除き, 溶離液をメタノールに変えて第3バンドを集め, 溶媒を減圧留去することにより, 15.30g (71%) のMethyl 3, 5-bis[(8'-hydroxy-3', 6'-dioxaoctyl)oxy]benzoate(3)を淡黄色透明オイルとして得た(下記反応式1参照)。

[0030] [化2]



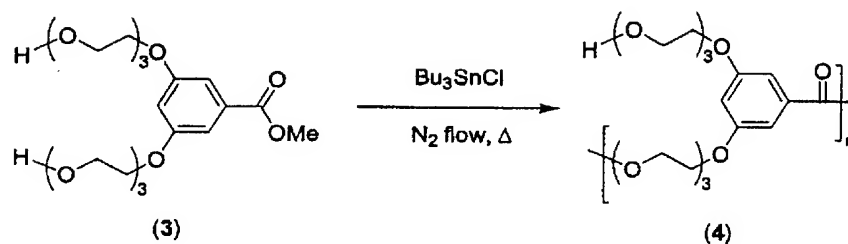
・・・ (反応式1)

[0031] <高分岐ポリマーの合成>

マグネティックスターラーを装備した30mlナスフラスコにMethyl 3, 5-bis[(8'-hydroxy-3', 6'-dioxaoctyl)oxy]benzoate(3) (4.01g, 9.28mmol)を秤り取り, 触媒としてtributyltin chloride(4価) (0.05g, 0.15mmol)を加えた後, フラスコ内を窒素雰囲気にし, 210℃に加熱して2時間重合反応を行った。得られたゴム状固体を少量のテトラヒドロフラン(THF)に溶解し, ヘキサンに沈殿させ, 遠心分離により沈殿物を回収した。再度少量のTHFに溶解し, メタノールに沈殿させ, 遠心分離により上澄み液として低分子量のポリマーを取り除き, 減圧下で乾燥させることにより, 1.77g (45%) の高分子量poly[bis(triethylene glycol) benzoate] (

4) (分子量: $M_n = 14,000$) をゴム状固体として得た(下記反応式2参照)。

[0032] [化3]

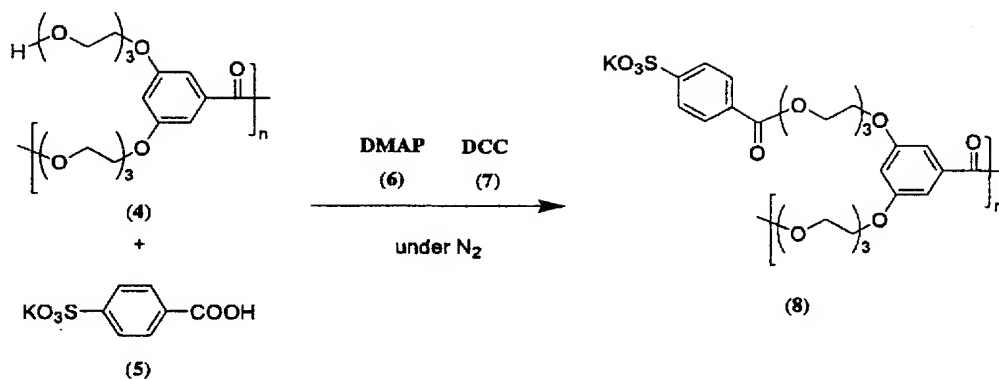


・・・ (反応式 2)

[0033] <末端にスルホン酸基を有する高分岐ポリマーの末端エステル化>

マグネティックスターラーを装備した100mlの2口ナスフラスコにpoly[bis(triethylene glycol)benzoate] (4) (1.11g, 2.78mmol), 4-sulfobenzoic acid monopotassium salt (5) (3.33g, 13.8mmol), dimethylaminopyridine (DAMP, 6) (1.70g, 13.8mmol), *N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide (DCC, 7) (5.73g, 27.8mmol), *N,N'*-ジメチルホルムアミド (DMF) 40mlを秤取り、フラスコ内を窒素雰囲気にし、24時間攪拌した。吸引ろ過により不溶部を取り除き、ろ液を酢酸エチルに沈殿させた。遠心分離により上澄みを取り除いた後、沈殿物にエタノールを加え攪拌することで洗浄した。次いで、遠心分離により上澄み液として原料を取り除き、沈殿物を減圧で乾燥させることにより1.57g (89%) の末端カリウム塩型高分岐ポリマー (8) を白色粉末固体として得た(下記反応式3参照)。末端カリウム塩型高分岐ポリマー (8) は吸湿性が非常に高く、 H_2O , DMF, DMSOに可溶であるが、THF, イソプロピルエーテル (IPE), CHCl_3 には不溶である。

[0034] [化4]

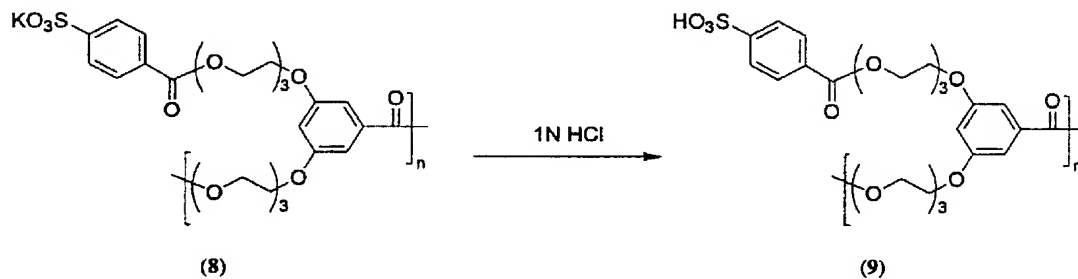


・・・ (反応式 3)

[0035] <酸性官能基への変換>

マグネティックスターラーを装備した100mlナスフラスコに、末端カリウム塩型高分岐ポリマー(8) 1.57g (2.47mmol)を秤り取り、30mlの H_2O を加え溶解させた後、1NのHCl 60mlを滴下し沈殿物を得た。遠心分離により沈殿物を回収し、減圧で乾燥させた。再度エタノールに溶解させ、ろ過することで不純物を取り除き、ろ液の溶媒をエバポレーターにて留去し、1.36g (96%)の末端スルホン酸型高分岐ポリマー(9)を淡黄色ゴム状固体として得た(下記反応式4参照)。なお、末端スルホン酸型高分岐ポリマー(9)は、 H_2O 、MeOH、EtOHに可溶、 CHCl_3 に微溶である。

[0036] [化5]



・・・ (反応式 4)

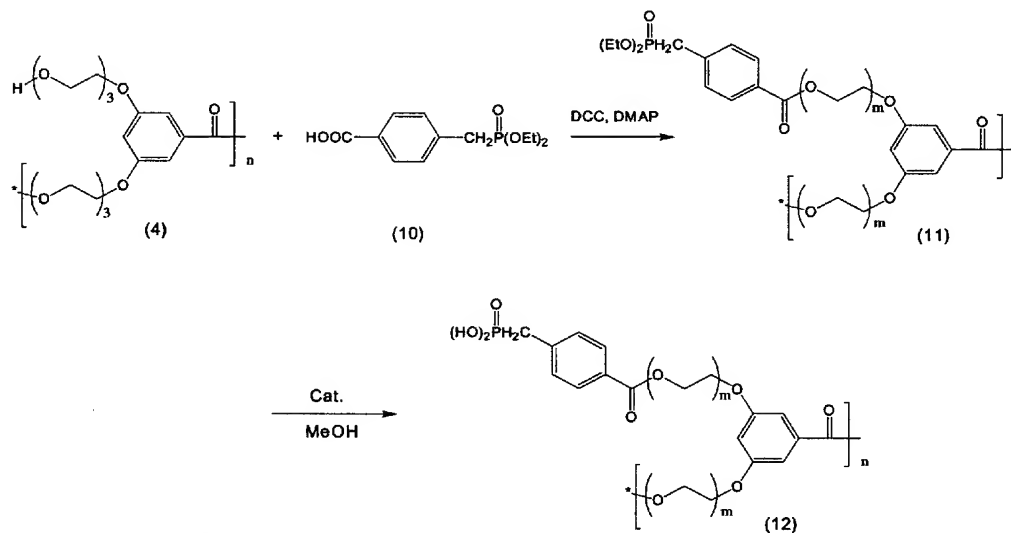
[0037] (実施例2)

側鎖の末端に酸性官能基を導入する前の樹木状高分岐ポリマーの合成方法は実施例1と同様であり、末端エステル化において、ホスホン酸を導入するため異なる合成方法を用いた。

[0038] <末端にホスホン酸を有する高分岐ポリマーの末端エステル化>

マグネティックスターラーを装備した200mlの2口ナスフラスコにpoly[bis(triethylene glycol)benzoate] (4) (2.9g, 7.24mmol), 4-(diethoxyphosphorylmethyl)benzoic acid (10) (4.0g, 14.6mmol), dimethylaminopyridine (DAP) (1.8g, 14.5mmol), N,N'-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) (3.0g, 14.5mmol), 塩化メチレン100mlを秤り取り、フラスコ内を窒素雰囲気にし、15時間攪拌した。吸引ろ過により不溶部を取り除き、ろ液から溶媒を減圧留去した。得られた粘性固体を再沈精製した後、減圧下で乾燥させることにより3.6g (76%)の末端ホスホン酸エステル高分岐ポリマー (11) を淡黄色粘性固体として得た (下記反応式5参照)。得られた淡黄色粘性固体をメタノール中で加水分解することによって、分子末端にホスホン酸基を有する高分岐ポリマー (12) 3.3gを得た。

[0039] [化6]



・・・ (反応式5)

[0040] (実施例3)

実施例1で得られる末端スルホン酸型高分岐ポリマー (9) 0.8gを50mlのナスフラ

スコに秤り取り、N-メチルピロリドン1.6gを加えて溶解した。さらに、この溶液に0.2gのポリエチレングリコールジアクリレート($M_w=700$)を加えて、30分間攪拌した。得られた溶液をガラス板上にキャストし、80℃にて溶媒を除去後、120℃真空下、12時間加熱することにより、末端に酸性官能基を有する高分岐ポリマーと網目構造を有する架橋型ポリマーとから形成される固体高分子電解質膜を得た。

[0041] (実験例)

<イオン導電率の測定>

上記の方法によって得られた実施例1及び2の高分岐ポリマーから形成された固体高分子電解質膜のフィルムは高温で軟化に伴う形状変化が起こることから、フィルムの厚さを一定に保つためテトラフルオロエチレン製Oリング(内径8mm, 厚み100 μ m)に挟んだ。次いで、該Oリング付フィルムの両面を白金製薄板(直径13mm, 厚み500 μ m)で挟み、さらにその外側にステンレス製電極で挟み込んだものをテトラフルオロエチレン製の測定用セルに入れた。また、実施例3のプロトン伝導性固体高分子型電解質膜のフィルムは、予備試験にて高温でも軟化に伴う形状変化が起こらないことを確認し、機械的強度が十分であることから、テトラフルオロエチレン製Oリングを用いずに該測定用セルを作製した。サンプルは、60℃雰囲気にて半日放置した後、150℃まで昇温して半日放置した。その後、10℃毎の降温条件で、複素交流インピーダンス測定装置により、ブロッキング電極で交流2端子法(1MHz~1Hz) 10mmVの振幅で、抵抗を測定した。そして、測定した抵抗値から各温度におけるイオン伝導率を求めた。

[0042] 上記イオン伝導率の測定の結果を図1に示した。図1からわかるように、実施例1の酸性官能基を有する高分岐ポリマーは150℃において、無加湿条件下で 10^{-4} S/cmと高い伝導率を示した。工業的に使用されているナフィオン膜は、無加湿条件下では絶縁体である。また、実施例2および3の酸性官能基を有する高分岐ポリマーについても、良好なイオン伝導度を発現することがわかった。

[0043] また、実施例1で合成した酸性官能基を有する高分岐ポリマー(9)を、示差走査熱量計(DSC)にてガラス転移温度を測定した結果を図2に、また、熱重量法(TG/DTA)にて測定した結果を図3に示した。この結果、ガラス転移温度は-0.5℃であり

、また、該ポリマーの熱的性質に関しては、200℃以下の重量損失は殆ど無く、206.6℃においての重量損失は1.3%であって、耐熱性のあることが確認された。

[0044] (実施例4)

＜固体高分子燃料電池の作製と評価＞

実施例3に記載されたプロトン伝導性固体高分子電解質膜を用いた固体高分子型燃料電池を作製すべく、正極および負極を以下のように作製した。まず、触媒である白金を20質量%担持したカーボンを1.0g秤量し、N-メチルピロリドン2.5gに分散させた。次いで、実施例1の固体高分子電解質を0.2g溶解させて約30分攪拌した後、カーボンペーパー上にドクターブレードを用いて塗布した。さらに、塗布した実施例1の固体高分子電解質膜を、80℃、常圧下にて1時間乾燥させた後、80℃で1時間真空乾燥を行った。その結果、 $1.2\text{mg}/\text{cm}^2$ の触媒層が形成された。切り出した3cm角の正極および負極がそれぞれ電解質層を挟んで中央に配置されるように5cm角の実施例3記載のプロトン伝導性固体高分子電解質膜を挟み込み、膜電極接合体を形成した。また、作製した膜電極接合体の電解質部からガスリークを避けるため、フッ素ゴムのガスケットを配した上、ガス流路となる溝を形成した2枚のカーボンセパレータで挟み、更にカーボンセパレータの上からエンドプレートを配置してトルクレンチを用いて $5\text{kgf}/\text{cm}$ で締め付けて固体高分子型燃料電池を作製した。そして、この固体高分子型燃料電池を用い、アノードガスに水素、カソードガスに空気を使用して発電試験を行った。電池温度を130℃とし、水素及び酸素の供給量はそれぞれ、100, 300ml/分とし、供給ガスの加湿は行わなかった。固体高分子燃料電池の評価は、ソーラートロン社エレクトロケミカルインターフェース1255を用いて、電流走査を行うことによって、変化する電圧を調べた。図4に、本実施例の燃料電池の電圧(CCV)と電流密度との関係を示した。

[0045] 図4に示したように、実施例4の燃料電池では、電流密度が約 $0.4\text{mA}/\text{cm}^2$ まで発電可能であった。実施例4の燃料電池は、130℃という高温においても、供給ガスの加湿を行わなかったにもかかわらず発電が可能であった。このことから、一般的には燃料電池を高温作動させる場合には加湿器が必要とされているが、本発明によれば、加湿器を必要とせずに高温作動が可能な燃料電池を供給することが可能となる

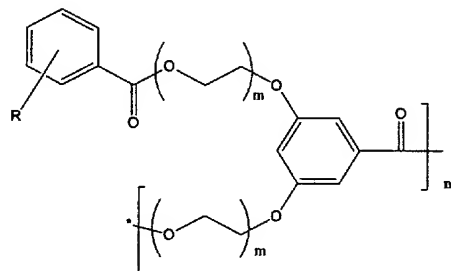
，といえる。

[0046] 以上，添付図面を参照しながら本発明の好適な実施形態について説明したが，本発明はかかる例に限定されないことは言うまでもない。当業者であれば，特許請求の範囲に記載された範疇内において，各種の変更例又は修正例に想到し得ることは明らかであり，それらについても当然に本発明の技術的範囲に属するものと了解される。

請求の範囲

- [1] 側鎖の末端に酸性官能基を有する高分岐ポリマーを主成分とすることを特徴とする、固体高分子電解質膜。
- [2] 前記高分岐ポリマーが、下記一般式1で表されるポリ[ビス(オリゴエチレングリコール)ベンゾエート]であることを特徴とする、請求項1に記載の固体高分子電解質膜。

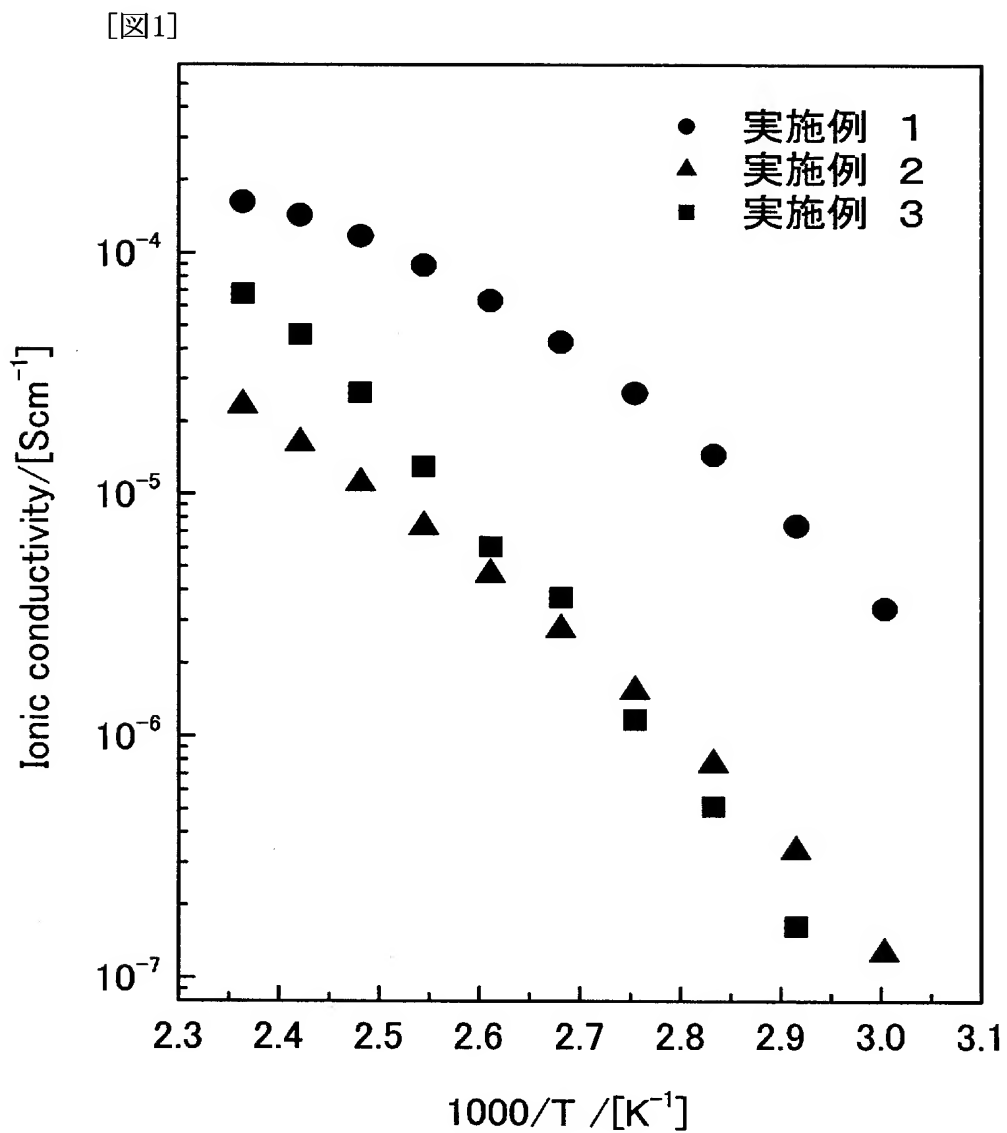
[化1]

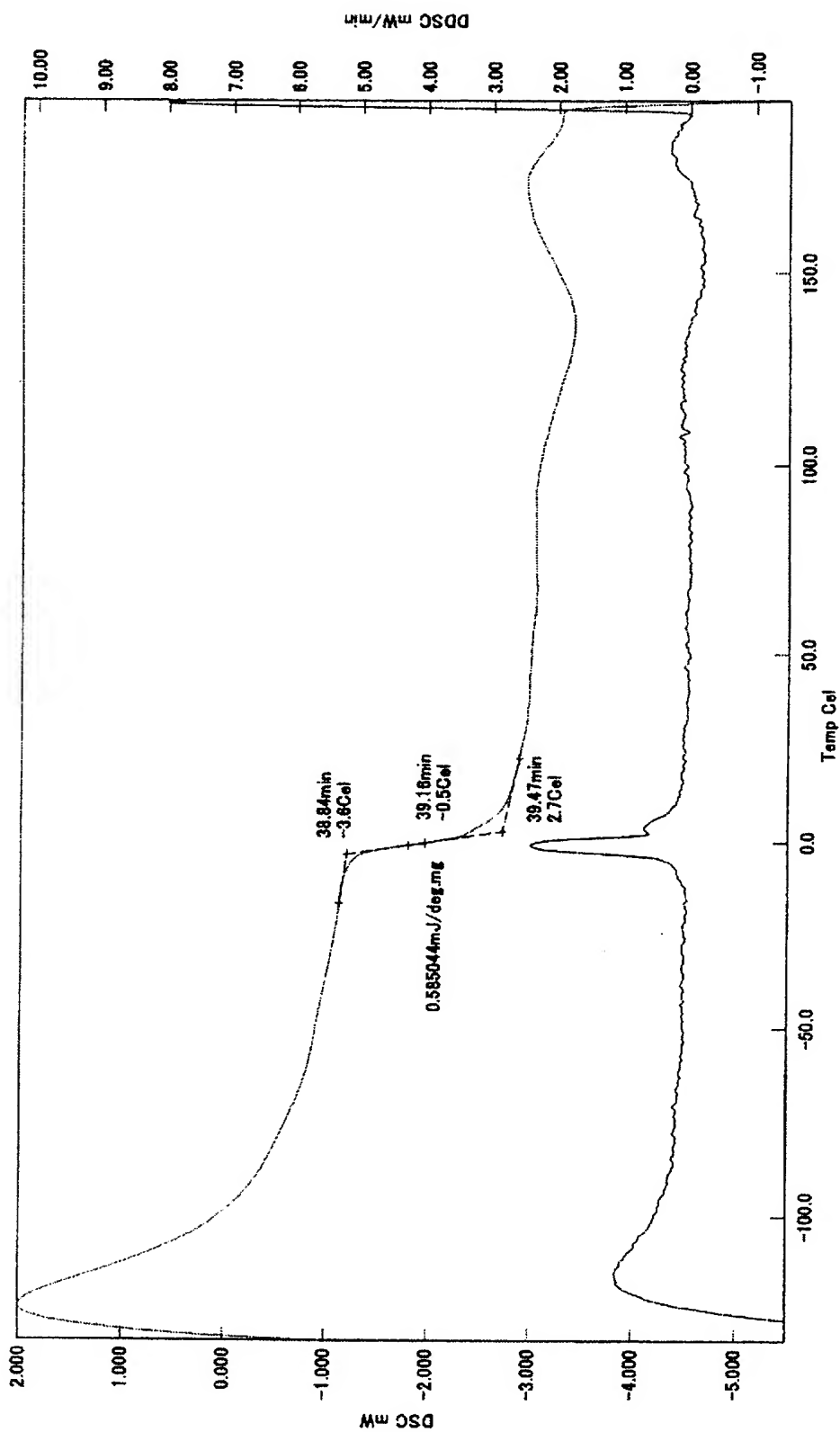


・・・ (一般式1)

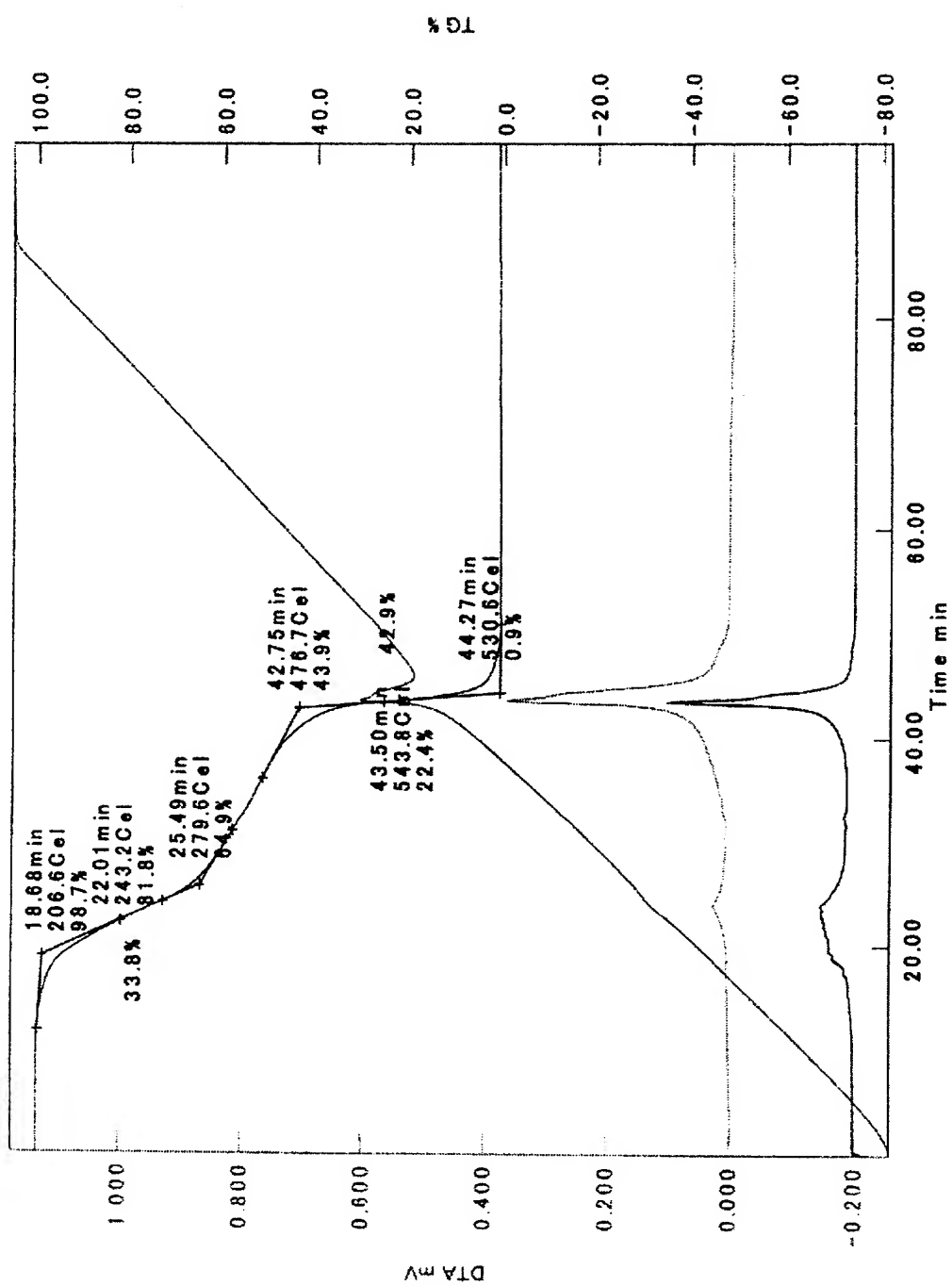
- [3] 前記ポリ[ビス(オリゴエチレングリコール)ベンゾエート]が、 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m$ ($m=1\sim 6$)で表されるオリゴエチレンオキシド鎖と、ジオキシベンゾエートとから合成した A_2B 型モノマーを重合して得られる樹木状構造を有するポリマーであることを特徴とする、請求項1又は2に記載の固体高分子電解質膜。
- [4] 側鎖の末端に酸性官能基を有する高分岐ポリマーと、網目構造を有する架橋型ポリマーとの混合物を主成分とすることを特徴とする、固体高分子電解質膜。
- [5] $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m$ ($m=1\sim 6$)で表されるオリゴエチレンオキシド鎖と、ジオキシベンゾエートを原料として合成した A_2B 型モノマーを重合させて、ポリ[ビス(オリゴエチレングリコール)ベンゾエート]を合成する第1工程と；
ポリ[ビス(オリゴエチレングリコール)ベンゾエート]の側鎖の末端に酸性官能基を導入する第2工程と；
を含むことを特徴とする、固体高分子電解質膜の製造方法。
- [6] 前記第2工程において、前記側鎖の末端への酸性官能基の導入が、*o*-、*m*-又は*p*-スルホ安息香酸またはジスルホ安息香酸のアルカリ金属塩により前記側鎖の末端をエステル化した後、スルホン酸に変換することを特徴とする、請求項5に記載の固体高分子電解質膜の製造方法。

- [7] 前記第2工程において、前記側鎖の末端への酸性官能基の導入が、リン酸またはホスホン酸エステルを官能基として有する安息香酸化合物により前記側鎖の末端をエステル化した後、得られたリン酸エステルまたはホスホン酸エステルの加水分解により前記側鎖の末端を酸性官能基に変換することを特徴とする、請求項5に記載の固体高分子電解質膜の製造方法。
- [8] 請求項1～4のいずれか1項に記載の固体高分子電解質膜を備える、固体高分子型燃料電池。

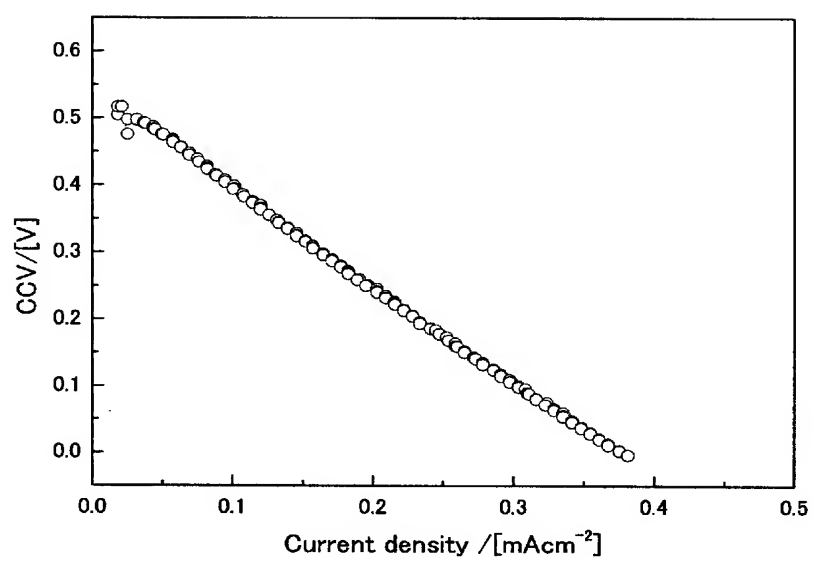


[] 2

[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/006967

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ H01M8/02, C08G63/91, C08J5/22, H01B1/06, H01M8/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ H01M8/02, C08G63/91, C08J5/22, H01B1/06, H01M8/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus (JOIS)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	Huan CHEN et al., "Synthesis of Arenesulfonated Hyperbranched Polyimide from A ₂ +B ₃ Monomers", Polymer Journal, Vol.35, No.3 (2003), pages 280 to 285	1 4, 8 2-3, 5-7
Y	JP 10-340732 A (Toyota Central Research And Development Laboratories, Inc.), 22 December, 1998 (22.12.98), Claims; Par. Nos. [0002] to [0024] (Family: none)	4, 8
A	JP 9-87510 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 31 March, 1997 (31.03.97), (Family: none)	1-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 July, 2005 (15.07.05)

Date of mailing of the international search report

02 August, 2005 (02.08.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/006967

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-67847 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 10 March, 1998 (10.03.98), (Family: none)	1-8
A	JP 2003-327826 A (Toyobo Co., Ltd.), 19 November, 2003 (19.11.03), (Family: none)	1-8
A	Seiji HORII et al., "Kusari Mattan ni Acetyl group to Acrylate group o Motsu Kobunki Polymer o Mochiita Kobunshi Kotai Denkaishitsu no Tokusei", Polymer Preprints, Japan, Vol.52, No.4 (2003), page 854	1-8
A	Yoshito ITO et al., "Kusari Mattan Kakyogata Kobunki Polymer o Mochiita Kobunshi Kotai Denkaishitsu no Tokusei", Polymer Preprints, Japan, Vol.52, No.12 (2003), pages 3267 to 3268	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ H01M8/02, C08G63/91, C08J5/22, H01B1/06, H01M8/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ H01M8/02, C08G63/91, C08J5/22, H01B1/06, H01M8/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus (JOIS)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	Huan CHEN et al., "Synthesis of Arenesulfonated Hyperbranched Polyimide from A ₂ +B ₃ Monomers", Polymer Journal, Vol. 35, No. 3 (2003), p. 280-285	1 4, 8 2-3, 5-7
Y	JP 10-340732 A (株式会社豊田中央研究所) 1998. 12. 22, 特許請求の範囲, 【0002】 ~ 【0024】 (ファミリーなし)	4, 8
A	JP 9-87510 A (日本合成ゴム株式会社) 1997. 03. 31 (ファミリーなし)	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15. 07. 2005

国際調査報告の発送日

02. 8. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小川 進

4 X

8 4 1 4

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 10-67847 A (日立マクセル) 1998.03.10 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2003-327826 A (東洋紡績株式会社) 2003.11.19 (ファミリーなし)	1-8
A	堀井 誠治ら, 「鎖末端にアセチル基とアクリレート基を持つ高分岐ポリマーを用いた高分子固体電解質の特性」, Polymer Preprints, Japan, Vol. 52, No. 4 (2003), p. 854	1-8
A	伊藤敬人ら, 「鎖末端架橋型高分岐ポリマーを用いた高分子固体電解質の特性」, Polymer Preprints, Japan, Vol. 52, No. 12 (2003), p. 3267-3268	1-8